Rec'd PET/PTO 21 JAN 2005

PCT/JP 03/09368

07.03

JAPAN PATENT OFFICE

庁 10/521 REC'D 12 SEP 2003 WIFO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 7月25日

出 願 Application Number:

特願2002-217247

[ST. 10/C]:

[JP2002-217247]

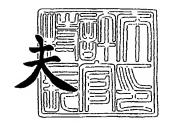
出 願 人 Applicant(s):

松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 8月28日



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 R7004

【提出日】 平成14年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

H01M 8/22

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 美濃 規央

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 北條 伸彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040 .

【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】 薄膜電解質およびそれを用いた燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体表面に共有結合した有機化合物分子を含む薄膜電解質であって、前記有機化合物分子にはイオン伝導性官能基を含み、前記イオン伝導性官能基は電解質として機能することを特徴とする薄膜電解質。

【請求項2】 イオン伝導性官能基が、フォスフォニル基、フォスフィニル基、スルフォニル基、スルフィニル基、カルボキシル基、スルフォン酸基、メルカプト基、エーテル結合基、水酸基、第4級アンモニウム基、アミノ基、および燐酸基から選ばれる少なくとも一つの官能基で、かつイオンを含む請求項1に記載の薄膜電解質。

【請求項3】 前記薄膜の膜厚が1 nm以上500 nm以下の範囲である請求項1または2に記載の薄膜電解質。

【請求項4】 前記有機化合物が、分子量10000未満である請求項1または2 に記載の薄膜電解質。

【請求項5】 前記有機化合物が、分子量5000未満である請求項1または2に 記載の薄膜電解質。

【請求項6】 前記有機化合物が、分子量1000未満である請求項1または2に 記載の薄膜電解質。

【請求項7】 前記薄膜が単分子膜である請求項1または2に記載の薄膜電解質。

【請求項8】 前記有機化合物が炭化水素およびフッ化炭素から選ばれる少なくとも一つの骨格基を含む請求項1または2に記載の薄膜電解質。

【請求項9】 前記有機化合物が、分子内にSH基、Si X_nY_m 基(但し、Xはハロゲンもしくは炭素数1-8のアルコキシ基、Yは水素原子、炭素数1-8の炭化水素基、フェニル基または炭素数1-8の炭化水素基を1つ以上有する芳香環置換基である。nとmは0または正の整数で、かつn+m=3を満たす。)、もしくは下記化学式(化1)に示す官能基の残基である請求項1または2に記載の薄膜電解質。



$$A_1$$
 A_3 A_5 A_6 A_6

(但し、 $A_1\sim A_6$ は、(CH_2) $_8COOH$ (sは $0\sim3$)、(CH_2) $_tOH$ (tは $0\sim3$)、または(CH_2) $_uNVW$ (uは $0\sim2$ 、VおよびWはおのおの独立に水素原子、炭素数 1-8の炭化水素基、フェニル基または炭素数 1-8の炭化水素基を1つ以上有する芳香環置換基である。)

【請求項10】 前記基体が金属であり、前記有機化合物が前記金属原子とS -金属結合、シロキサン結合、または配位結合を形成している請求項9に記載の 薄膜電解質。

【請求項11】 前記基体が、金属酸化物、または遷移金属酸化物である請求項1または2に記載の薄膜電解質。

【請求項12】 前記基体が、ガラス、セラミック、アルミナ、粘土層間化合物、炭素化合物、または珪素化合物である請求項1または2に記載の薄膜電解質。

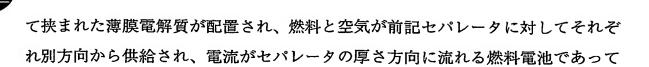
【請求項13】 前記基体が、フッ素樹脂、アラミド樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂、珪素材料との複合材料、炭素材料との複合材料、炭素材料との複合材料、または前記樹脂の複数混在材料である請求項1または2に記載の薄膜電解質。

【請求項14】 前記基体が、筒状、柱状、粒状、板状、袋状、膜状、発泡体状、外周に密着した形状、または粒状体が集合した形状である請求項1または2に記載の薄膜電解質。

【請求項15】 前記基体が多孔質体である請求項1または2に記載の薄膜電解質。

【請求項16】 前記化学結合が、基体表面とイオン伝導性官能基との間の共有結合、イオン結合、配位結合、または金属結合である請求項1に記載の薄膜電解質。

【請求項17】 一枚または複数枚のセパレータの間に燃料極と空気極によっ



前記薄膜電解質は、基体表面に共有結合した有機化合物分子を含み、前記有機 化合物分子にはイオン伝導性官能基を含み、前記イオン伝導性官能基は電解質と して機能することを特徴とする燃料電池。

【請求項18】 前記燃料がメタノール、エタノール、およびそれらの水含有物の少なくともいずれかである請求項17に記載の燃料電池。

【請求項19】 前記燃料が水素および加湿した水素のいずれか一つである請求項17に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明はいわゆるイオン伝導性を有する電解質およびその電解質を用いた燃料 電池に関する。

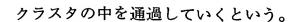
[0002]

【従来の技術】

近年、国内外において燃料電池の開発が活発に行われている。燃料電池の構成 要素としては電極部、イオン伝導性部、燃料を電極部に供給し、発生する気体や 水などを電極部から取り除き、必要に応じて複数の生成物を分離する周辺部など がある。これら構成要素の中でも特にイオン伝導性部は燃料電池の性能を左右す る重要な部分である。現在、イオン導伝性部として高分子固体電解質が注目され 、その中でもスルフォン酸基をもつフッ素樹脂形イオン交換膜の使用が非常に多 くの機関で検討されている。

[0003]

高分子固体電解質膜の一般的な解説(代表例、ディルケら、1687頁~1704頁、19巻、1981年刊、ジャーナルオブポリマーサイエンス(T. D. Dierke 1687, 19(1981) Journal of Polymer Science)によれば水素イオンは高分子固体電解質のポリマーで構成された水素が脱離したスルフォン酸基のイオン



$[0\ 0\ 0.4]$

この性能を利用した燃料電池またはそれを構成する電解質が多く紹介されている。例えば、特公表平10-507572号公報には「有機燃料電池並びにその作動方法およびその電極の製造方法」が示されているが、この燃料電池は、固体高分子電解質膜を電解質に用いた燃料電池である。また、当該特許には「ナフィオン(商標)」が示されている。この「ナフィオン(商標)」はデュポン社の商品名であるが、当該特許にあるように「テトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルエーテルスルホン酸のコポリマー」である。このナフィオン(商標)の使用を掲載している特許は他に特許公報第2703824号号公報、特開2002-117863号公報がある。

[0005]

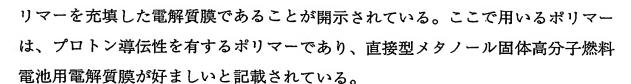
このナフィオン(商標)以外をも含む高分子固体電解質を用いた燃料電池に関する報告は非常に多い。代表例として、高橋武彦著「化学One Point8燃料電池(第2版)」、共立出版株式会社、1992年6月25日、56頁には「固体高分子電解質を用いる燃料電池」という項がある。

[0006]

また、特表平11-515040号公報には「官能基化されたコポリ(m-フェニレン)に基づく固体重合体電解質」が示されている。当該特許の場合は「固体重合体電解質」というように「重合体」という言葉が用いられているが、当該特許明細書内の背景技術として前掲のナフィオン(デュポン商標名)が示され、当該ナフィオン膜は「過フッ化スルホン化物による重合体電解質膜」と説明があり、このことから固体重合体電解質と固体高分子電解質は少なくとも同義語で扱っていることが分かる。同様の固体重合体電解質という語句を使用している他の例として、特許第2711018号公報があるが、「固体重合体電解質燃料電池」と記載されている。

[0007]

また、特開2002-83612号公報は「電解質膜およびその製造方法、並びに燃料電池およびその製造方法」に関し、細孔内にプロトン伝導性を有するポ



[0008]

なお、ここで「固体高分子」という語句が用いられているが、これはプロトン 伝導と言う性能を扱っていることから、これまで示してきた「高分子固体」と同 じ意味であり、当業者はこれらを区別無く使用しているようである。

[0009]

また、前述の「化学One Point8燃料電池(第2版)」の41ページから液体を電解質に用いた紹介がある。水酸化カリウム水溶液などのアルカリ性水溶液を電解質に使用した事例、トリフルオロメタンスルホン酸などの超酸(Superacid)を電解質に使用した事例、燐酸を電解質として用いた事例などが掲載されている。これはいずれも液体の電解質であり、含浸させるなどして使用する。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

燃料電池の主たる構成要素の電解質に求められる特性は、優れたイオン伝導性能が第一義である。そのためにはイオンが伝導する道筋を設計し、その設計に基づいて分子を配置し、イオン伝導性官能基等の位置を制御し、イオン伝導に相応しい道筋を構築することである。この考えの正当性は先に示したディルケらの解説から導かれるものである。

[0011]

この観点から従来技術の電解質を鑑みると疑問点が自ずと生じる。代表的な従来技術として先に示した電解質は、従来技術の最後に示した液体の電解質を除き、すべてが高分子固体電解質(一部は固体重合体電解質)であるが、高分子物質は教授岡村誠三ら著「高分子化学序論」、化学同人刊71頁の第3章「高分子物質の構造」、1998年4月1日にあるように、非晶領域と結晶領域が混在した構造をとることが知られている。結晶領域はイオン伝導に相応しい構造になりうる可能性があるが、非晶領域はイオン伝導に相応しい構造を採りうるかどうかは非常に曖昧である。また、非晶領域で仮にイオン伝導に相応しい構造を取り得たとして



も、その構造を常に形成しうることは困難であり、この様な不安定さを持つ材料により大量生産を行えば、様々な程度のイオン伝導性能を有する電解質が生産され、歩留まりを落とす問題がある。この原因はいうまでもなく電解質として高分子化合物を材料に用いているためである。分子量が多くなるに従って、炭素炭素結合基等が増加し、それに伴って結合軸の回転の自由度が増えるためである。結晶性を上げる手法として延伸法が知られているが、工業的には新たなエネルギーを必要とするものであり、延伸法を活用することも困難である。また、将来的に電解質を必要とする装置の小型化に応じてその構成要素の電解質はより小型化、より薄膜化を要請されることは必至であり、延伸法などを用いることに限界がある。

[0012]

本発明は、前記従来の問題を解決するため、イオン伝導性能の制御を可能とし、従来発生していたイオン伝導性通路の閉塞などイオン伝導性を損なっていた問題を解決できる薄膜電解質およびこれを用いた燃料電池を提供することを目的とする。

[0013]

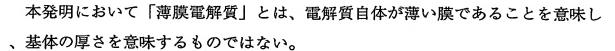
【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の薄膜電解質は、基体表面に共有結合した有機化合物分子を含む薄膜電解質であって、前記有機化合物分子にはイオン伝導性官能基を含み、前記イオン伝導性官能基は電解質として機能することを特徴とする。

[0014]

また本発明の燃料電池は、複数枚のセパレータの間に燃料極と空気極によって 挟まれた薄膜電解質が配置され、燃料と空気が前記セパレータに対してそれぞれ 別方向から供給され、電流がセパレータの厚さ方向に流れる燃料電池であって、 前記薄膜電解質は、基体表面に共有結合した有機化合物分子を含み、前記有機化 合物分子にはイオン伝導性官能基を含み、前記イオン伝導性官能基は電解質とし て機能することを特徴とする。

[0015]



[0016]

【発明の実施の形態】

本発明は、少なくともイオン伝導を担う箇所が低分子量の有機化合物で構成されている電解質を含む。ここで、従来技術で示すような液体状の電解質も低分子量の物質であるが、本発明においては電解質が液体のものは該当しない。ただし、常温常圧で本来液体となりうる電解質を構成する材料であっても、本発明の一つである基体との結合することにより、液体の状態を採らない場合は本発明に該当する。同様に電解質を構成する材料が常温常圧で本来気体の状態をとるものであっても、本発明の一つである基体との結合することにより、気体の状態を採らない場合は本発明に該当する。

[0017]

また、電解質を構成する材料が膜材料である場合も、本来常温常圧下でその材料が液体、気体となりうる材料であっても基材と結合することで気体、液体の状態を採らない場合は本発明に該当する。

[0018]

本発明は、効率よいイオン伝導性電解質を実現することを可能とするものである。また、前記イオン導伝性電解質とそれを支える基体(以下「支持部」ともいう。)から構成された電解質部によって、より成形加工に適する電解質部を提供するものである。さらには前記電解質部を構成要素として含む高性能燃料電池を提供するものである。

[0019]

本発明の薄膜電解質は、薄膜を支持する基体を含めて厚さ方向にイオン (例えばH+) を伝導させることが好ましい。

[0020]

また、本発明の薄膜電解質は、少なくともイオン伝導を担う箇所が低分子量の 有機化合物で構成されている電解質で成り立っており、さらに詳しくは、その低 分子量なる有機化合物が分子量10000以下であることが望ましい。



さらには、その低分子量なる有機化合物が分子量 5 0 0 0 以下であることが望ましく、さらには、その低分子量なる有機化合物が分子量 1 0 0 0 以下であることが望ましい。

[0022]

また、前記有機化合物が重合体の範疇でないことが望ましく、単量体であることが望ましい。

[0023]

また、前記有機化合物が分子膜を形成する材料であることが望ましい。さらに、その分子膜を形成する材料が分子量10000未満もしくは分子量5000未満もしくは分子量1000未満の範囲内において互いに化学結合して電解質を形成していることが望ましい。

[0024]

前記分子膜の厚さは、1 nm以上500 nm以下であることが好ましい。また前記分子膜は、活性水素を有するかまたは付与した基体表面に共有結合により固定されていることが好ましい。

[0025]

また、前記有機化合物がその側鎖もしくは主鎖もしくはその両方にイオン伝導性官能基もしくはイオン伝導性結合もしくはイオン伝導性官能基とイオン伝導性結合の両方を備えている電解質であることが望ましい。

[0026]

特に前記イオン伝導性官能基がフォスフォニル基、フォスフィニル基、スルフォニル基、スルフィニル基、カルボキシル基、スルフォン酸基、メルカプト基、エーテル結合基、水酸基、第4級アンモニウム基、アミノ基、燐酸基から選ばれる少なくとも一つの官能基で、かつイオンを含むことが望ましい。

[0027]

特に、前記イオン伝導性化学結合がエステル結合、スルフィド結合、エーテル 結合から選ばれる少なくとも一つの官能基で、かつイオンを含むことが望ましい



さらにまた、前記の有機化合物が主に炭化水素またはフッ化炭素または炭化水素およびフッ化炭素の両方から構成され、かつイオン伝導性官能基またはイオン 伝導性化学結合およびその両方からなる電解質であることが望ましい。

また、前記分子膜材料は分子量10000未満もしくは分子量5000未満もしくは分子量1000未満であり、かつその分子内にSH基、 SiX_nY_m 基(但し、Xはハロゲンもしくは炭素数1-8のアルコキシ基、Yは水素原子、炭素8以下の炭化水素基、フェニル基または炭素数1-8の炭化水素基を1つ以上有する芳香環置換基である。 nとmは0と正の整数で、かつn+m=3を満たす。)、もしくは下記化学式(化 2)に示す官能基を含む電解質であることが好ましい。

【化2】

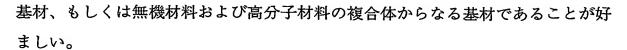
$$A_1$$
 A_3 $|$ $|$ $-CA_5=CA_6-$

[0031]

(但し、 $A_1\sim A_6$ は、(CH_2) $_sCOOH$ ($sido\sim 3$)、(CH_2) $_tOH$ ($tido\sim 3$)、または(CH_2) $_uNVW$ ($uido\sim 2$ 、VおよびWはおのおの独立に水素原子、炭素8以下の炭化水素基、フェニル基または炭素数 <math>1-8 の炭化水素基を1つ以上有する芳香環置換基である。)

また、前記分子膜を構成するSH基、 SiX_nY_m 基(但し、Xはハロゲンもしくは炭素数1-8のアルコキシ基、Yは水素原子、炭素8以下の炭化水素基、フェニル基または炭素数1-8の炭化水素基を1つ以上有する芳香環置換基である。nとmは0以上の整数でn+m=3を満たす。)もしくは式(1)に示す官能基は基材の金属とS-金属結合を形成するか、もしくは基材の活性な水素とシロキサン結合を形成するか、もしくは基材の金属と配位結合を形成することが好ましい。

また、前記基材が無機材料からなる基材もしくは高分子量の有機材料からなる



[0033]

また、前記有機化合物の分子構造上の指定する位置にイオン伝導性官能基もしくはイオン官能性化学結合が配置されてなる電解質であることが好ましい。また、前記電解質を支持する部分の無機材料が金属酸化物、遷移金属酸化物であることが好ましい。

[0034]

さらに、前記電解質を支持する部分の無機材料がガラス、セラミック、アルミナ、粘土層間化合物、炭素化合物、珪素化合物であることが好ましい。

[0035]

また、前記電解質を支持する部分の無機材料の形状が筒状、柱状、粒状、板状、袋状、膜状、外周に密着した形状、粒状体が集合した形状であることが好ましい。

[0036]

さらに、前記電解質を支持する部分の無機材料が多孔質であることが好ましい。

[0037]

さらに、前記化学結合が支持部分と電解質間の共有結合、イオン結合、配位結合、金属結合であることが好ましい。

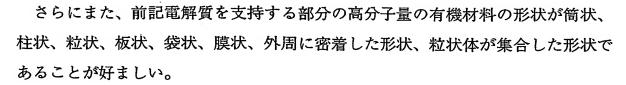
[0038]

さらに、前記電解質を支持する部分の高分子量の有機材料が分子量10000以上 であることが好ましい。

[0039]

さらにまた、前記電解質を支持する部分の高分子量の有機材料がフッ素樹脂、 アラミド樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂、珪素材料との複合材料、炭素材料との複合材料、前記樹脂の複数混在材料であることが 好ましい。

[0040]



[0041]

さらにまた、前記電解質を支持する部分の高分子量の有機材料が多孔質である ことが好ましい。

[0042]

さらにまた、前記電解質の性質がプロトン伝導性であることが望ましい。

[0043]

さらにまた、前記燃料が有機化合物から成るものであって、特に主成分がメタ ノール、エタノール、またはそれらの水含有物の少なくともいずれかであること が好ましい。

[0044]

さらにまた、前記燃料が主に水素または加湿した水素のいずれか一つであることが好ましい。

[0045]

さらにまた、必要に応じて電解質に接触する基体の表面を電解質が接触する前にあらかじめ表面処理していることが好ましい場合がある。

[0046]

ここでいう表面処理は化学処理、物理処理であり、より具体的には酸化反応、 還元反応、特異基の形成、濡れ性の変化(表面エネルギーの変化)などの表面活 性化を促すものである場合が多い。しかし、場合によってはフッ素化などのよう に表面不活性化を行い、少なくとも部分的な表面状態の変化をもたらす処理を行 う場合もある。

[0047]

本発明によるイオン伝導性の電解質により燃料電池の他超小型軽量の一次電池、二次電池、電解コンデンサー 、センサ、エレクトロクロミック素子等に利用できる。また、これらの部材の応用範囲は幅広く、例えば以下の商品群を列挙することができる。



発電機、テープレコーダ(カセットレコーダーを含む)、TV、カムコーダ、 コンパクトディスクプレイヤー、DVDプレイヤー、SDオーディオプレイヤー 、ヘッドフォンステレオ、ミニディスクプレイヤー、前記の再牛録画または再牛 録音可能機器、トランシーバー、携帯電話、パソコン(ノート型パソコン、PD A、AVパソコンを含む)、ラジオ、ICレコーダー、ナビゲーションシステム (カーナビゲーションシステムを含む)、玩具(子供用電動乗り物を含む)、遊 具、運搬具(フォークリフト、電動台車、自動車、鉄道、船舶、二輪車(自転車 、原動機付き自転車を含む)、飛行機、ロケットなどを含む)、模型、発電機(補助発電機を含む)、健康器具(空気清浄機、吸入器、電動歯ブラシ、血圧計、 体重計、体脂肪計、浄水器を含む)、工具(ドライバー、ドリル、のこぎり、掘 削機を含む)、家庭用器具(時計(腕時計、掛け時計、電波時計、ストップウオ ッチ、タイマーを含む)、照明器具(屋外灯、室内灯、懐中電灯を含む)、シェ ーバー、カメラ(デジタルカメラを含む)、ミシン、ドライヤー、アイロン、調 理器具(炊飯器、ミキサーなどを含む))、レコーダ(ペンレコーダ、磁気記録 装置、光記録装置を含む)、自動販売機、基地局(携帯基地局、無線基地局、有 **級基地局、小型基地局、電話ボックスを含む)、介護用品(車いす、ベッド、ト** イレ、風呂、昇降具などを含む)農耕具、ロボット(介護ロボット、家事ロボッ ト、玩具ロボット、監視ロボット、探索ロボット、案内ロボット、作業ロボット 、危険環境作業ロボット、悪環境作業ロボット、宇宙空間内作業ロボット、大き さが100マイクロメートル以下のマイクロロボットなどを含む)、昇降具、ク レーン(建築用クレーン、コンテナクレーンなどを含む)、電解装置、製水装置 、浄化装置、分解装置、貯蔵装置、換気装置、灯器(街灯、非常灯、案内灯、誘 導灯を含む)、などで、それらの複合機である場合もある。また、機器によって は主たる機能を発揮する場合とバックアップとして利用する場合がある。

[0049]

以下に本発明の実施の形態を説明する。

[0050]

本実施例の形態では本発明の電解質について説明する。



(実施の形態1)

本実施の形態1では電解質を支持する部分との組み合わせた具体例を示す。

[0052]

直径100nmで誤差プラスマイナス15nmのシリコン粒子を用いた。このシリコン粒子の表面には下記化学式(化3)の分子膜を形成してある。

[0053]

【化3】

[0054]

この分子膜は、次のように作成した。反応原料であるトリクロロシラン化合物 : $CH_2=CH-(CF_2)_{14}(CH_2)_2SiCl_3$ を、非水溶媒であるノルマルヘキサデカン 40 m L とクロロホルム 10 m L の混合溶媒に 1 重量%溶解し、この溶液にシリコン粒子を 1 時間浸漬した。シリコン粒子の表面には水酸基 (-OH) が多数存在するので、この活性水素と前記クロロシラン化合物のクロル基との間で脱塩化水素反応が起こり、下記化学式(化 4)のように反応した。

[0055]

【化4】

[0056]

シリコン粒子を取り出し、非水溶媒であるクロロホルムで洗浄して未反応物を除去し、空気中の水分と反応させると、下記化学式(化5)の分子膜が形成できた。

[0057]

【化5】

[0058]

次に、 SO_3 ガスを2.8%含む濃硫酸溶液で二重結合を攻撃し、分子末端不飽和基をスルフォン化し、前記化学式(化3)に示す分子膜を形成した。この分子膜の分子量は約9.1.2であり、分子長は約2...8nmであった。この膜厚のコーティングがシリコン粒子表面全体にわたりに形成されていた。ここで SO_3 -基はイオン伝導性を有する基であり、本発明の形態では分子膜の表面に一様に形成されていた。

[0059]

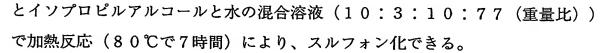
このシリコン粒子を集めて固形物を形成した。固形物の形成には様々な手法がある。バインダをシリコン粒子に加えて固化する手法が一般的である。しかし、本実施の形態では前記分子式のイオン伝導性分子膜の他にイオン伝導性分子膜と同じく分子膜を形成しうる熱重合性の有機化合物(例えば熱反応性の有機化合物として3ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン)からなる材料を混合することでイオン伝導性と熱重合性の混合分子膜を形成し、粒子の集合体を加熱して固形物を形成した。この手法により粒子表面がイオン伝導性で、かつシリコン粒子が接近していることで粒子表面のイオン伝導性部も接近し、粒子間をイオンが移動可能となる電解質を形成することができた。

[0060]

なお、本実施の形態ではシリコン粒子の直径が100nmと分子膜の厚み約2.8nmに比べて大きかったが、さらに粒径の小さいシリコン粒子を使用することもできる。

[0061]

スルフォン化の別の方法としては、亜硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウム



[0062]

本実施の形態では、スルフォン酸基を末端に有する分子膜を示したが、イオン 伝導性をもたらす官能基、結合であればスルフォン酸基に限る必要はなく、フォ スフォニル基、フォスフィニル基、スルフォニル基、スルフィニル基、カルボキ シル基、スルフォン酸基、メルカプト基、エーテル結合基、水酸基、第4級アン モニウム基、アミノ基、燐酸基、エステル結合、スルフィド結合、エーテル結合 なども適用可能である。また、本実施の形態では分子末端にスルフォン酸基を1 つ持つ分子構造を示したが、分岐などにより分子内に複数の官能基、結合基を設 けて、イオン伝導性の性能を向上できればなお良い。

[0063]

また、分子の中間に二重結合を有する例えば $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{10}SiCl_3$ を原料分子に用い、基体に共有結合させ、非水系クロロホルムで洗浄して単分子膜を形成後、スルフォン化することにより、 $[CH_3(CH_2)_7CH(0SO_3-H^+)-CH(CH_2)_{10}Si(-0-)_3$ 基体]が形成できる。得られた薄膜電解質の概念図を図5に示す。

[0064]

(実施の形態2)

実施の形態1で用いたイオン伝導性の有機化合物の分子量は912であった。 この分子量では実施の形態1の中に説明したようにイオン伝導性を有する部分の 占有体積が小さいことが問題となる。そこで所定の反応を少なくとも1回行って 有機化合物のイオン伝導性を有する部分の体積を増やす方法を採用できる。

[0065]

この場合、できる限り設計通りにイオン導伝性部位を配置することが必要となるため、反応回数を精密に制御する必要がある。そのためにはラジカル反応機構、アニオン反応機構、カチオン反応機構、リビング反応機構、触媒反応機構、縮合反応機構、開環反応を少なくとも1回行って、もしくは複数回繰り返えして、もしくはこれらの反応機構を組み合わして、イオン伝導性を担う有機化合物を形成すると良い。例えば、基本構造としてCF3 (CF2) 4CH2O (CH2CH2O



)3CH2 (CF2)6-X (基本構造の分子量:約660、分子鎖長:2.6nm)、H [(CH₂)₃CH(CH₂SO₃-H+)]₂(CH₂)₃-Y(基本構造の分 子量:約330、分子鎖長:1.1 nm)、F(CF2)6(CH2)2PO2CH2 PO2 (CH₂) 2 (CF₂) 6-X (基本構造の分子量:約700、分子鎖長:2 . 2 nm) $F (CF_2)_5 (CH_2OCH_2)_4 (CF_2)_4 (CH_2OCH_2)_4 (CF_2)_4 (CF_2)_6 (C$ F₂)₄ (CH₂OCH₂)₄ (CF₂)₅-X (基本構造の分子量:約1400、分 子鎖長:約6.5 nm)、H [(CH₂)₃CH(CH₂SO₃-H+)]_n(CH₂) 3-Y (分子量:約3050、分子鎖長:約8nm)、F (CF₂)₆ (CH₂CH 2PO2) 5 (CH2) 2] n (CF2) 5-X (分子量:約3980、分子鎖長:約 20 nm) (XおよびYはHまたは基体との結合基である。) などが列挙できる 。しかし、高分子化合物の範疇以内である分子量が10000以下の物質のこれ らの例示はほんの一部であり、分子鎖中に分岐あるものも含めれば、イオン伝導 性官能基がフォスフォニル基、フォスフィニル基、スルフォニル基、スルフィニ ル基、カルボキシル基、スルフォン酸基、メルカプト基、エーテル結合基、水酸 基、第4級アンモニウム基、アミノ基、燐酸基であるもの、イオン伝導性化学結 合がエステル結合、スルフィド結合、エーテル結合であるものの組み合わせは非 常に多くなるが、これらの組み合わせはいずれとも有効である。

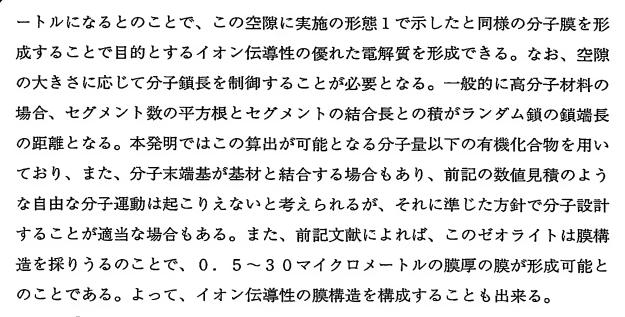
[0066]

(実施の形態3)

実施の形態1ではシリコン粒子の表面にイオン伝導性の分子膜を形成し、その 集合体を形成したが、あらかじめ無機材料の基体の部分に、後からイオン伝導性 の部分を形成することも可能である。その実施の形態3を以下に示す。

[0067]

電解質の無機材料を用いた基体としてゼオライト膜を使用した。ゼオライト膜はよく知られているように気体分離膜としての機能があり、これはゼオライト膜の構造体の中に多くの空隙があるためである。「機能材料」2000年11月号20巻11号48頁に「ゼオライト膜の合成と結晶間隙制御技術(preparation of Zeolite Membranes and Methods to Control the Intercrystalline Pore Structure)」に気体分子透過性能、分離性能の記載がある。これによれば、間隙が1~数ナノメ



[0068]

(実施の形態4)

縦 $7.6\,\mathrm{mm}$ 、横 $2.0\,\mathrm{mm}$ 、厚み $5.0.0\,\mu$ mの鏡面研磨したシリコン基板を用意し、その両面に実施の形態1.0の化学式(化1)に示した分子膜を形成した。実施の形態1.0に示したクロロシラン法を用いる場合、すなわち、まず不飽和結合基を末端に持つ分子膜を形成した後に硫酸により末端不飽和基をスルフォン酸基に改質したが、アルコキシシラン化合物を用いる場合は、最初からスルフォン酸基を含む分子を用いて分子膜を形成することが可能である。

[0069]

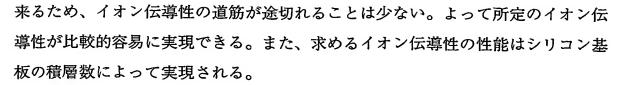
例えば $H+SO_3-(CH_2)_2(CF_2)_{14}(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ を用いる。但し、この方法では熱処理を行うか、もしくは酸性触媒または塩基性触媒を必要とする場合がある。

[0070]

前記いずれかの方法により得られた分子膜の分子量は約912であり、分子長は約2.8 n mである。この膜厚のコーティングがシリコン基板の両面に形成されている。ここでSO3⁻基はイオン伝導性をもたらす基であり、本発明の形態では分子膜の表面に一様に形成されている。

[0071]

このシリコン基板を重ね合わせることにより、シリコン基板間の隙間にイオン 伝導性の層を形成することができる。この形態ではイオン伝導性の層が確実に出



[0072]

本実施の形態 4 では有機化合物の分子末端にイオン伝導性の機能を発現する基を設けたが、有機化合物内にイオン伝導性を担う基もしくは結合を設計すれば、シリコン基板と化学結合をしているため、図 5 に示すように、いずれの有機化合物ともほぼシリコン基板から等しい距離にイオン伝導性部を設けることができる

[0073]

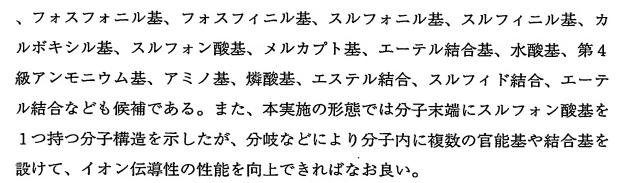
また、本実施の形態4では分子鎖長がわずか2.8 nm程度であり、非常に短い。より長い分子鎖長を持つ有機化合物をシリコン基板上に設けるのであれば、基板表面に結合性のある有機化合物を事前に合成する方法を採ることも出来るし、いったんシリコン基板上に短い分子鎖長の分子膜を形成した後、その分子を用いて化学反応により求める有機化合物を作り上げても良い。一般的に炭素数が30程度の有機化合物になると溶剤に溶けにくくなる傾向であるので、シリコン基板上に分子膜を形成することが困難になる。したがって、後者の方法で所望の分子膜を形成する方法がよい。その時はラジカル反応機構、アニオン反応機構、カチオン反応機構、リビング反応機構、触媒反応機構、縮合反応機構、開環反応などの有機合成の手法が有効である。本実施の形態4に示すようなシリコン基板と前記有機化合物の系で形成した分子膜の場合、シリコン基板と分子膜との結合がSiOからなる共有結合を形成するため、前記の有機合成手法も格段の注意を払う必要もなく使用することが出来る。

[0074]

なお、この様な事実は実施の形態1~3およびそれらを応用した後に記す実施 の形態5~7に記載した事例でも有効である。

[0075]

また、本実施の形態では、スルフォン酸基を末端に有する分子膜を示したが、 イオン伝導性をもたらす官能基、結合であればスルフォン酸基に限る必要はなく



[0076]

(実施の形態5)

ポーラスセラミックスという構造制御されたナノメートルサイズの孔を持つ無機多孔体の技術により、現在2ナノメートルから50ナノメートル程度の細孔を持つ物質が形成可能となっている。この技術により吸着剤、有害物質の除去や高活性触媒などの技術展開の可能性がある。本実施の形態ではこの細孔をこれまで考えられていなかった電解質の基体として利用することで電解質部を構成し得ることを見いだした。

[0077]

ナノメートルサイズの細孔を設ける方法としては、層状のセラミックスの層間に有機分子をインターカレートする方法、もしくは界面活性剤のミセルを形成し、その外を珪素物質で覆って型取りする方法がある。後者の方法では界面活性剤の有機分子の鎖長を変えることにより孔径を自由に制御できる利点がある。そのほかにも共晶組織を表面より形成させて、共晶の一方の組織を選択的に除去させて細孔を形成する方法もある。この方法の場合は垂直方向に細孔を形成できる利点がある。

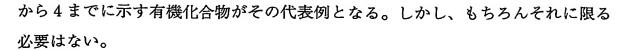
[0078]

このような方法で形成した細孔を有する基材を基体にして細孔内に先の実施の 形態でしましたような有機化合物によりイオン伝導性の電解質を形成した。イオ ン伝導性の電解質の形成の方法は先の実施の形態に示したと同様の方法である。 これによりポーラスセラミックスを基体にした電解質部を形成した。

[0079]

ここで示すような基体によって支えられる電解質は、これまでの実施の形態1





[0080]

(実施の形態 6)

これまでの実施の形態1から5までは本発明の電解質の支持部としてシリコン 微粒子、シリコン基板、ゼオライトといった無機材料の範疇に入るものを説明した。本発明の電解質を支持する部分の材質は無機材料に限る必要はなく、分子量が10000未満の有機化合物を納める空間が形成できればよいのであるから高分子量の有機材料も十分に使用することが出来る。先の実施の形態に示すような粒子、基板などの形態は本発明の電解質と同じく分子量が10000以下の有機化合物に限る必要はなく、いわゆる高分子材料、プラスチック、樹脂といわれる材料が有効である。すなわち、フッ素樹脂、アラミド樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂、珪素材料との複合材料、炭素材料との複合材料、また、前記樹脂の複数混在材料や無機材料との複合材料も有効である。

[0081]

ここで示すような基体によって支えられる電解質はいうまでもなくこれまでの 実施の形態1から5までに示す有機化合物がその代表例となる。しかし、もちろ んそれに限る必要はない。

[0082]

(実施の形態7)

先の実施の形態5ではポーラスセラミックスという細孔を有するセラミックを 基体にした電解質部の説明を行った。この実施の形態に示した細孔を有する構造 体はセラミックに限らず高分子材料においても可能となってきている。

[0083]

具体的にはポリイミド、ポリウレタン、ポリフェノール、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどが細孔性があると報告されている。これらはいずれも気体分離膜として利用されている材料であるが、このような素材の細孔も本発明の電解質の支持部として有効である。先の実施の形態と同様のような処方により細孔のある樹脂を電解質の支持部として細孔内に電解質を形成した電解質部を





[0084]

ここで示すような基体によって支えられる電解質は、これまでの実施の形態 1 から 6 までに示す有機化合物がその代表例となる。しかし、もちろんそれに限る必要はない。

[0085]

また、これまでの実施の形態で示した電解質の形成は浸漬法やスピンコート法 、バーコート法などが主であるが、プラズマを照射してラジカルを発生して反応 を行わせる方法といった方法も有効である場合がある。

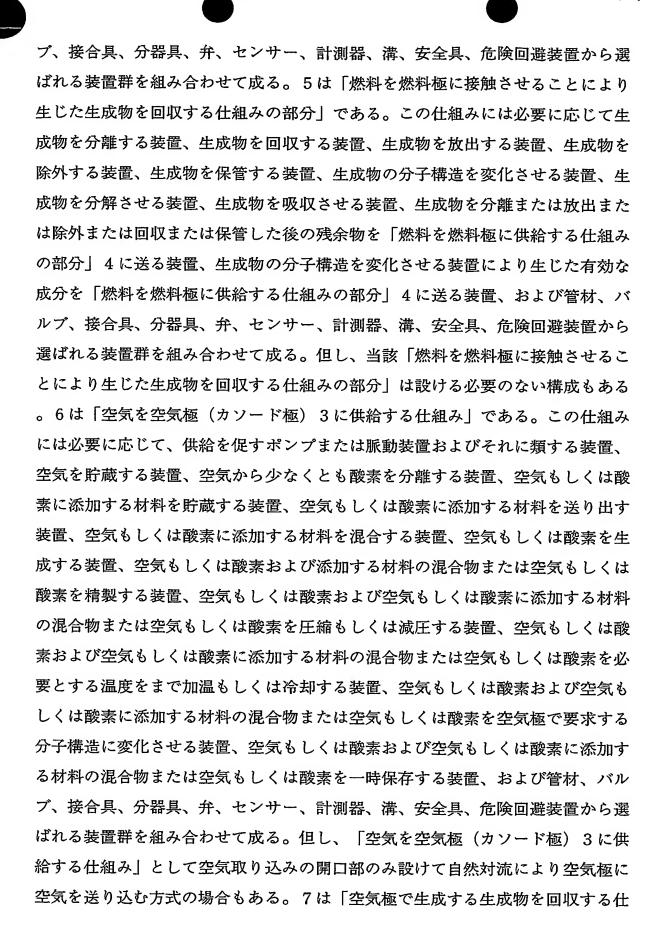
[0086]

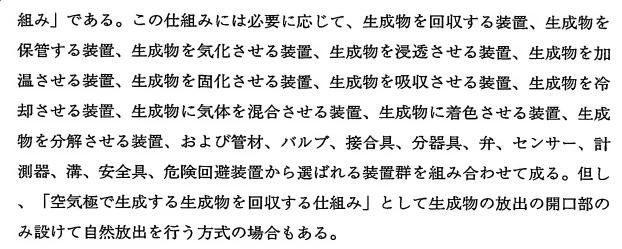
(実施の形態8)

本実施の形態では前記の実施の形態1から7までに示す電解質および電解質部 を用いた燃料電池を例に説明する。

[0087]

燃料電池は図1の模式図に示すような形態である。1は本発明の主構成要素である「イオン伝導性を担う部分とそれを支持する部分からなる電解質部」である。2は「燃料極(アノード極)」であり、一般に燃料を酸化する触媒とイオンを伝導する部位と電子を伝導する部位から構成されている。3は「空気極(カソード極)」であり、空気中の酸素と反応する電極で、触媒とイオンを伝導する部位と電子を伝導する部位から構成されている。4は「燃料を燃料極に供給する仕組みの部分」である。この仕組みには必要に応じて供給を促すポンプまたは脈動装置およびそれに類する装置、燃料を貯蔵する装置、燃料に添加する材料を貯蔵する装置、燃料に添加する材料を貯蔵する装置、燃料に添加する材料を混合する装置、燃料を生成する装置、燃料および燃料に添加する材料の混合物または燃料を圧縮もしくは減圧する装置、燃料および燃料に添加する材料の混合物または燃料を必要とする温度をまで加温もしくは冷却する装置、燃料および燃料に添加する材料の混合物または燃料を必要とする温度をまで加温もしくは冷却する装置、燃料および燃料に添加する材料の混合物または燃料を必要とする温度をまで加温もしくは冷却する装置、燃料および燃料に添加する材料の混合物または燃料を必要とする温度をまで加温もしくは冷却する装置、燃料および燃料に添加する材料の混合物または燃料を必要とする温度をまで加温もしくは冷却する装置、燃料および燃料に添加する材料の混合物または燃料を一時保存する装置、および管材、バル





[0088]

前記構成の燃料電池において、燃料を燃料極に供給する仕組みの部分4に燃料として、例えばメチルアルコールを使用し、添加物として純水を使用し、液の送りとしてダイヤフラム式定量ポンプを取り付けて燃料極2にメタノールー水混合液を供給した。メタノールー水混合比は64重量%メタノールであり、供給速度は毎分1mLとした。燃料極での反応効率が向上すれば前記ポンプのない自然対流式の供給も可能となる。燃料極2上で生成される二酸化炭素はメタノールー水混合液から気液分離された。但し、実験機であることから不十分な反応も十分に予期されたため、二酸化炭素以外の生成物による反応障害を考慮して、反応後の混合液はすべて回収した。燃料のメタノールが燃料極でプロトンと電子を生成し、二酸化炭素を生成物とする場合は、送られた余剰のメタノール(水を含んでも良い)が燃料として再利用することも可能である。

[0089]

燃料極2の構成は、一般的な白金微粒子とルテニウム微粒子を炭素微粒子に担持させた混合物を高分子イオン伝導性体上に分散させたフィルムを使用した。空気極3は前記と同じフィルムを装着し、空気を空気極(カソード極)3に供給する仕組み6には電磁式エアーポンプを設置して燃料極に空気を送った。フィルターの類や酸素量を増加させる装置の設置は特に行わなかった。空気極で生成する生成物を回収する仕組み7では、空気極で発生する水の回収を行った。実際はチューブを取り付け、そのまま排水する仕組みにした。電解質と電解質を支持する部分からなる電解質部1は本発明の実施の形態1に示すものを使用した。



この様な構成の燃料電池に燃料と空気を供給し、負荷を与えて、その出力を測定したところ0.28V、 $15mA/cm^2$ であった。このことから本発明の電解質並びに電解質支持部から成る電解質部はプロトン伝導性として機能することが明らかとなった。

[0091]

(実施の形態9)

出入り口を設けた二重のチューブ状の構造から成る燃料電池の発電部(図2)で、内側のチューブにあたる部分が基体に支えられた本発明の化学物質から成る電解質部8とその両面に設けられた燃料極および空気極である。その二重のチューブ状の中を燃料であるメタノールと空気で満たされている。本発明の有機化合物をイオン伝導性の付与する部分として使用することで、従来にない形態の燃料電池をも提供できる。

[0092]

(実施の形態10)

実施の形態8に示す燃料電池では電解質部の電解質を本発明のイオン伝導性を有する有機化合物で構成した。一方、燃料極、空気極のイオン伝導性部は高分子イオン伝導性体を用いた。しかしながら、適当な基体が有れば燃料極、空気極のイオン伝導性を司る部分も本発明の電解質を構成する有機化合物を用いて形成することは可能である。電子伝導性を司る部分を基体内に構築するなどすれば、イオン伝導性を必要とするすべての部分を本発明の有機化合物で構成した燃料電池を提供できる。

[0093]

(実施の形態11)

次に図3は、本発明の一実施形態における燃料電池のスタック構造の概略斜視 図である。両面に溝が形成されたセパレータ31,32,33の間には燃料極3 4によって挟まれた膜電極組織MEA(Membrane Electrode Assemblies)35が配置 されている。水素(H₂)は水平手前方向からセパレータの溝部39に供給され 、空気(Air)は垂直上方向からセパレータの溝部38に供給される。電流は



セパレータの厚さ方向に流れる。

[0094]

セパレータ31の一方の凸部の表面36から他方の凸部の表面37に電流が流れる。また、セパレータ31は溝部39の水素と溝部38の空気を遮蔽する。

[0095]

次に図4は、本発明の一実施形態における燃料電池の無機高分子膜近傍の膜電極組織MEA (Membrane Electrode Assemblies)部の作用を示す概略断面図である。 薄膜電解質41の両表面に触媒層42,43を形成し、触媒層42の外側にはカーボン不織布50を貼り合せてガス拡散層44とし、触媒層42とガス拡散層44とでマイナス燃料極46とする。一方、触媒層43の外側にはカーボン不織布50を貼り合せてガス拡散層45とし、触媒層43とガス拡散層45とでプラス空気極47とする。

[0096]

薄膜電解質41は、例えば前記実施形態3で説明したゼオライト膜の表面に形成した薄膜を用いる。触媒層42,43は、例えばカーボン粒子49の表面に白金系触媒48を付着させたものを用いる。

[0097]

水素(H_2)はガス拡散層 4.4から供給され、触媒層 4.2を通過し、無機高分子膜 4.1を通過するときには水素イオン(H_2)となり、触媒層 4.3でガス拡散層 4.5から供給される空気(A_1 r)中の酸素(O_2)と化学結合して水(H_2 O)となり、ガス拡散層 4.5の外側下方向に除去される。前記一連の化学反応により、燃料極 4.6から空気極 4.7に電子(e_1)が流れる。5.1は電気抵抗である

[0098]

次に燃料電池を製作した。前記無機高分子膜の両面に白金を担持したカーボン触媒を塗布した。更にその外面にガス拡散層としてカーボンペーパー(東レ社製)を常法により接合して、MEAを製作した。前記のMEAとセパレータを50セル積層し、集電板と絶縁版を介してステンレス製の端板と締結ロッドで10kgf/cm2の圧力で積層体を締結し、燃料電池を完成した。



[0099]

この燃料電池の燃料極に70℃で加湿した水素ガスを、酸化剤極には60℃で加湿した空気を供給し、燃料利用率80%、酸素利用率40%のときの電流一電圧特性を測定した。その結果、電流密度0.1 A/c m²-電圧38 V、電流密度0.2 A/c m²-電圧36 V、電流密度0.3 A/c m²-電圧35 V、電流密度0.4 A/c m²-電圧33 V、電流密度0.5 A/c m²-電圧32 V、電流密度0.6 A/c m²-電圧31 V、電流密度0.7 A/c m²-電圧30 V、電流密度0.8 A/c m²-電圧30 V

[0100]

以上の結果より、本発明による燃料電池は、良好な電流-電圧特性を示すこと が確認できた。

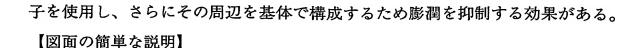
[0101]

【発明の効果】

本発明によりイオン伝導性能の制御が可能となり、従来発生していたイオン伝導性通路の閉塞などイオン伝導性を損なっていた状況を極力抑えることが可能となる。これによりイオン伝導性をもたらす不要な電解質量を削減することが可能となる。さらにイオン伝導性部の小型軽量化につながり、電池を内蔵する機器の体積、重量を減少させることもできる。

[0102]

さらなる効果として、イオン伝導性基もしくはイオン伝導性結合が基材と結合している場合はイオン伝導性基などが溶出することが無くなるという利点もある。そのため、イオン伝導の性能が劣化することもなく、また、イオンがプロトンの場合は溶出により液が酸性となり、機器を構成する金属部品が腐食するという悪影響を避けることも可能となる。また、従来の実施例に示したナフィオン(デュポン社製商品名)は水を含んで膨潤することが知られており、燃料および燃料に添加する物質が空気極側に移動する不都合を生じる。この原因はナフィオン(デュポン社製商品名)が高分子で出来上がっており、イオン伝導性部を通過する経路の拡大、すなわち膨潤をイオン伝導性部以外の高分子が許容しているからである。本発明では分子量の少ない、すなわち高分子の範疇に入らない分子量の分



- 【図1】本発明の実施の形態8における燃料電池の一形態を示す模式断面図
- 【図2】本発明の実施の形態9における燃料電池の発電部の一形態を示す模式 斜視図
- 【図3】本発明の実施の形態11における燃料電池のスタック構造の概略斜視 図である。
- 【図4】本発明の実施の形態11における燃料電池の薄膜電解質近傍の膜電極組織MEA(Membrane Electrode Assemblies)部の作用を示す概略断面図である。
 - 【図5】本発明の実施の形態1で得られた薄膜電解質の概念図。

【符号の説明】

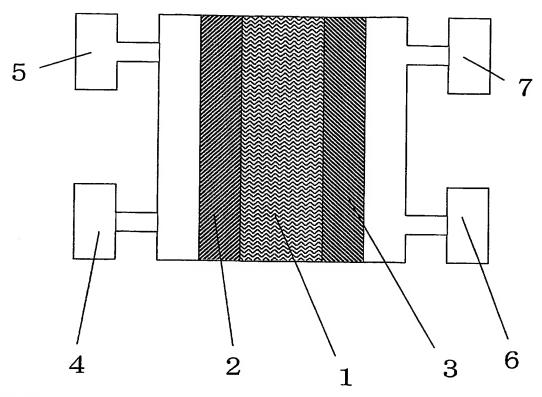
- 1 薄膜電解質
- 2 燃料極 (アノード極)
- 3 空気極 (カソード極)
- 4 燃料供給部
- 5 生成物回収部
- 6 空気供給部
- 7 生成物回収部
- 8 薄膜電解質
- 31, 32, 33 セパレータ
- 34 燃料極34
- 35 膜電極組織MEA
- 41 薄膜電解質
- 42,43 触媒層
- 44,45 ガス拡散層
- 46 マイナス燃料極
- 47 プラス空気極
- 48 白金系触媒
- 49 カーボン粒子

- 50 カーボン不織布
- 51 電気抵抗

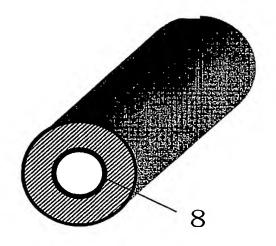


図面

【図1】

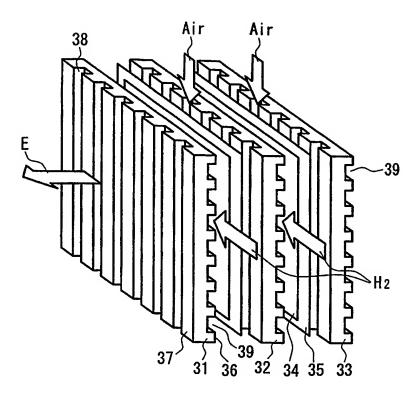


【図2】

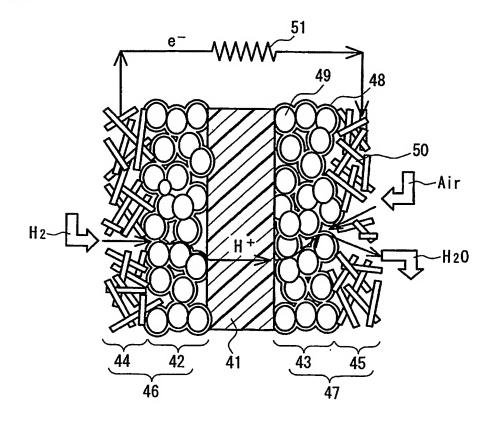


BEST AVAILABLE COPY

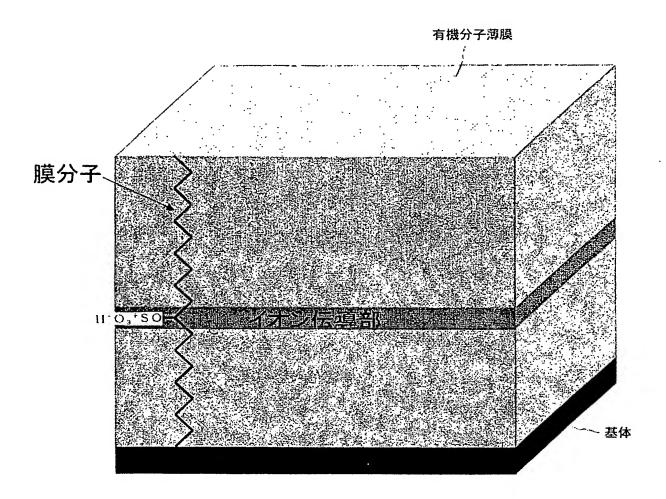




【図4】



【図5】



BEST AVAILABLE COPY



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】イオン伝導性能の制御を可能とし、従来発生していたイオン伝導性通路の閉塞などイオン伝導性を損なっていた問題を解決できる薄膜電解質およびこれを用いた燃料電池を提供する。

【解決手段】基体表面に共有結合した有機化合物分子を含む薄膜からなる電解質であって、前記有機化合物分子にはイオン伝導性官能基を含み、前記イオン伝導性官能基は電解質として機能する。前記薄膜電解質を燃料電池に組み込む場合は、複数枚のセパレータの間に燃料極(2)と空気極(3)によって挟まれた前記薄膜電解質(1)を配置し、燃料供給部(4)から燃料を、空気供給部(6)から空気を前記セパレータに対してそれぞれ別方向から供給し、電流がセパレータの厚さ方向に流れるようにする。

【選択図】図1



特願2002-217247

出願人履歷情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名 1990年 8月28日 1990年 1990年

新規登録

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社